

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-168246

(43)Date of publication of application : 16.10.1982

(51)Int.Cl.

G03C 5/00
 G03C 1/71
 G03F 7/00
 G03F 7/10
 H01L 21/302

(21)Application number : 56-053300

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 09.04.1981

(72)Inventor : YONEDA YASUHIRO

KITAMURA TATEO

NAITO JIRO

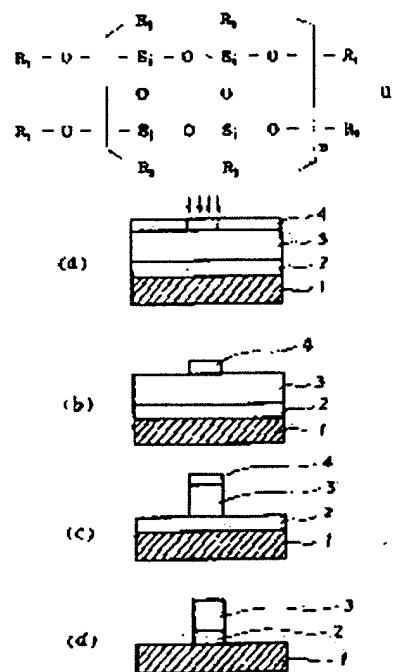
KITAKOJI TOSHISUKE

(54) FORMATION OF NEGATIVE PATTERN

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the dry etching resistance without reducing the sensitivity by using an ionized radiation resist having a 2-layered structure whose upper layer contains polysilsesquioxane.

CONSTITUTION: A substrate 1 is successively coated with a layer 2 of Al, Al alloy, SiO₂ or the like to be worked, the 1st resist layer 3 of polystyrene or phenol resin etchable with oxygen plasma and having high dry etching resistance, and the 2nd resist layer 4 made of mixture of a negative type resista material with polysilsesquioxane represented by formula 1 (where n is polymn. degree, R₁ is H or ≥ 1 kind of group selected from phenyl, 1W4C alkyl and CN, and R₂ is ≥ 1 kind of group selected from phenyl, 1W4C alkyl and CN). By irradiating ionized radiation such as electron beams or X-rays, only the resist layer 4 is exposed, and it is developed. The disclosed part of the resist layer 3 is then removed by etching with oxygen plasma, and the layer 2 to be worked is patterned by etching with an etchant.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application converted
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—168246

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)10月16日

G 03 C 5/00

8205—2H

発明の数 1

1/71

8205—2H

審査請求 未請求

G 03 F 7/00

7267—2H

7/10

7267—2H

H 01 L 21/302

7131—5F

(全 4 頁)

⑭ ネガパターン形成方法

⑯ 特 願 昭56—53300

⑰ 出 願 昭56(1981)4月9日

⑱ 発 明 者 米田泰博

川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

⑲ 発 明 者 北村健郎

川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

⑲ 発 明 者 内藤次郎

川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

⑲ 発 明 者 北小路俊右

川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

⑲ 出 願 人 富士通株式会社

川崎市中原区上小田中1015番地

⑲ 代 理 人 弁理士 松岡宏四郎

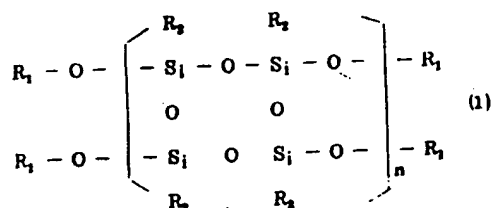
明 細 書

1. 発明の名称

ネガパターン形成方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 下記一般式(1)で表わされるポリシルセスキオキサンを添加したネガ型レジストを上層に、酸素プラズマにてエッチング可能であり、ドライエッチング耐性の大きな物質を下層にした二層構造のレジストを露光放射レジストとして使用することを特徴とするネガパターン形成方法。



ただし n : 重合度

R_1 : H 又は フェニル基 又は アルキル基 ($C = 1 \sim 4$) 又は CN 基から選ばれた一種以上の基

R_2 : フェニル基 又は アルキル基 ($C = 1 \sim$

4) 又は CN 基から選ばれた一種以上の基を表わす。)

- (2) 上層のポリシルセスキオキサンを添加したネガ型レジストをパターンニングした後、下部層物質を酸素プラズマにてエッチングし、上層パターンを下層に転写することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のネガパターン形成方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子線、X線イオンビーム等を用いたリソグラフィ用のレジスト材料に係り、Al、Al合金、 SiO_2 等の半導体材料のドライエッチングを容易に行なうための方法を提案する。

電子線、X線ネガ型レジストとしてはポリグリシジルメタクリレート (P(GMA))、グリシジルメタクリレート-エチルアクリレート基重合体 (P(GMA-EA)) などが提案されている。しかしドライエッチングによるAlあるいはAl合金からなる半導体配線材料を露光加工するには従来のレジストでは配線材料を完全にエッチングする以前にレジストがなくなったり、配線パターン

の端が虫食い状態になったりするという問題がある。したがって、ドライエッチング耐性の高いレジスト材料が強く望まれている。

耐ドライエッチング性を向上するには芳香族環を多量に含む分子構造にすれば良いことがわかっているが感度が著しく低下するという相反則があり、感度と耐ドライエッチング性を満足するレジストは得られていない。

本発明者は上述の点に鑑み感度と耐ドライエッチング性を満足するレジスト材料を見出すべく鋭意実験研究を行ない以下の⁽³⁾が利った。

- ① シリコン樹脂は酸素プラズマに放置すると表面が SiO_2 に変わりエッチングされない。
- ② シリコン樹脂は本来高エネルギー線を照射すると架橋反応がおこりゲル化する(ネガ型として働く)。
- ③ シリコン樹脂を混合したネガ型レジストは電子線等にてパターンニングでき、ネガ型パターンを形成できる。
- ④ 混合系は酸素プラズマに対して耐性が著しく

ただし \square :重合度

R_1 : H又はフェニル基又はアルキル基($C = 1 \sim 4$)又はCN基から選ばれる一種以上の基

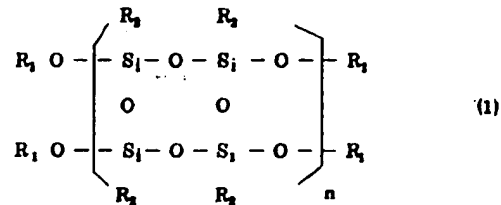
R_2 : フェニル基又はアルキル基($C = 1 \sim 4$)又はCN基から選ばれる一種以上の基を表わす。

以下本発明を実施例を参照して詳細に説明する。
第1図は本発明のパターン形成方法を示す工程断面図であり、第1図(a)の如く、Al、Al合金、 SiO_2 等の被加工層2を形成した基板1上に酸素プラズマでエッチング可能な他のエッチャントに対してドライエッチング耐性が大きい、例えばポリスチレン、ポリビニルカルbazール、フェノール樹脂、ポリイミド、環化ポリイソブレン等から成る第1レジスト層3を塗布する。次いでその上に、ネガ型レジスト材料にポリシスセスキオキサンを添加した混合物からなる第2のレジスト層4を乾燥後の膜厚が $0.3 \sim 0.7 \mu\text{m}$ となるようにスピンコート法により塗布する。次いで電子線、X

増大する。混合量は $1 \sim 10 \text{ wt} \%$ が適当である。

$1 \text{ wt} \%$ 以下では耐性向上が少なく、 $10 \text{ wt} \%$ 以上ではレジスト本来の解像性が維持できない。

即ち、本発明は基板上に酸素プラズマにてエッチング可能であり、ドライエッチング耐性の大きな第1のレジスト層を形成し、その上⁽¹⁾ネガ型レジスト材料に下配一般式(1)で表わされるポリシスセスキオキサンを添加した第2のレジスト層を形成した二層構造のレジスト層を形成し電子線、X^光イオンビーム等のエネルギー線を照射し露光現像を行ない第2のレジスト層をパターンニングし、第2のレジスト層をマスクに下層の第1のレジスト層を酸素プラズマでエッチングして上部パターンと同じパターンを転写する工程を含むパターン形成方法を提供するものである。



線、イオンビーム等の電離放射線を照射し第1図(b)の如く第2のレジスト層4のみを露光現像する。次いで、酸素プラズマ中でエッチングすることにより、第2のレジスト層4で覆われない第1のレジスト層の露出部分が酸素プラズマによりエッチング除去された第1図(c)の如きパターンが形成される。次いでエッチャントにより、第1図(d)の如く被加工層2をエッチング除去し、パターンニングを行なうものである。

第2図に電子線レジストのポリジアリルオルソフタレート($\bar{M}_w = 1.1 \times 10^4$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.5$)に一般式(1)の R_1 が $\text{H}/\text{C}_6\text{H}_5 = 2/1$ 、 R_2 が $\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5 = 2/1$ $\bar{M}_w = 4.6 \times 10^3$ $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.4$ であるシリコン樹脂を混合し、電子線(露光量 $1.1 \times 10^{-5} \text{ C/cm}^2$, 20 kv)にてパターンを描画し、現像処理にてパターン化したものを、平行平板型ドライエッチング装置を用い酸素プラズマ(O_2 圧力 0.4 Torr 、印加電力 0.25 W/cm^2 、印加周波数 13.56 MHz)にてエッチングしたときのエッチングレートを示す。

図において縦軸はエッチング深さ(μm)、横軸はエッチング時間(分)を示す。

第2図により上記シリコン樹脂の添加量が多くなるほど酸素プラズマによるエッチングレートが小さくなり7w15の添加でほとんどエッチングされなくなることがわかる。

実施例1

シリコンウェーハに被加工層のA1を1μm付け、この上にフェノール樹脂を1.2μm塗布した。160℃、60分間加熱し硬化した後この上に上記ポリジアルキルオルソフタレートに7w15の上記シリコン樹脂を含む2-エトキシエチルアセテート溶液のレジストを0.5μm塗布した。80℃で30分間加熱した後電子線露光量 1.1×10^{-8} クローム/cm²、(20kV)にて1μmのライン&スペースパターンを描画した。これをモノクロベンゼンと酢酸イソアルとの混合液(1対1.5容量部)の現像液にて60秒間浸漬しパターンを形成した。次に上記平行平板型ドライエッチング装置を用いO₂圧力0.4 Torr、電力0.25 W/cm²

基とするネガ型レジスト、あるいはポリ塩化ビニルなどのビニル基をもつものあるいはシンナミル基をもつものなどのネガレジスト、

2. 第1層目樹脂に使用しうる物質：酸素プラズマによってエッチング可能な物質、また芳香族環を多量に含有するもの、たとえばフェノール樹脂ポリビニルカルbazール、ポリイミド、ポリスチレンあるいは塩化イソブレン等のフォートレジスト、ただし、第2層目を現像液にて現像するために第1層目材料はその現像液ににくいものでなければならぬので、現像液を適当に選択するか、あるいは第1層目を硬化処理にて不溶化することが必要である。

本発明によれば、ドライエッチング耐性の強い材料にレジストパターンをおきかえることができるので、被加工層のドライエッチングを容易に行なえる効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のパターン形成方法を示す工程図、第2図は本発明のポリシルスキサンをポリジ

アルキルオルソフタレートに添加したレジストエッチング深さとエッチング時間の関係を示す図である。

1は基板、2は被加工層、3は第1のレジスト層、4は第2のレジスト層。

代理人 弁護士 松岡 宏四郎

1700653/1-10049017
周知数 13.56 MHz の条件にて12分間ドライエッチングしてフェノール樹脂をエッチングした。この時、レジスト層はほとんどエッチングされずレジストパターンがフェノール樹脂に転写された。次にエッチャントをCCl₄に変え0.04 Torr 0.25 W/cm²の条件で10分間エッチングすることにより被加工層のA1が完全にレジストパターンと同じサイズにてエッチングされた。このときA1とフェノール樹脂とのエッチングレート差は8倍近くあり良好なパターンを得ることができた。

実施例2

実施例1と同じ構成にし第1層目をポリビニルカルbazールとした同一条件のエッチングプロセスによりA1をエッチングできた。

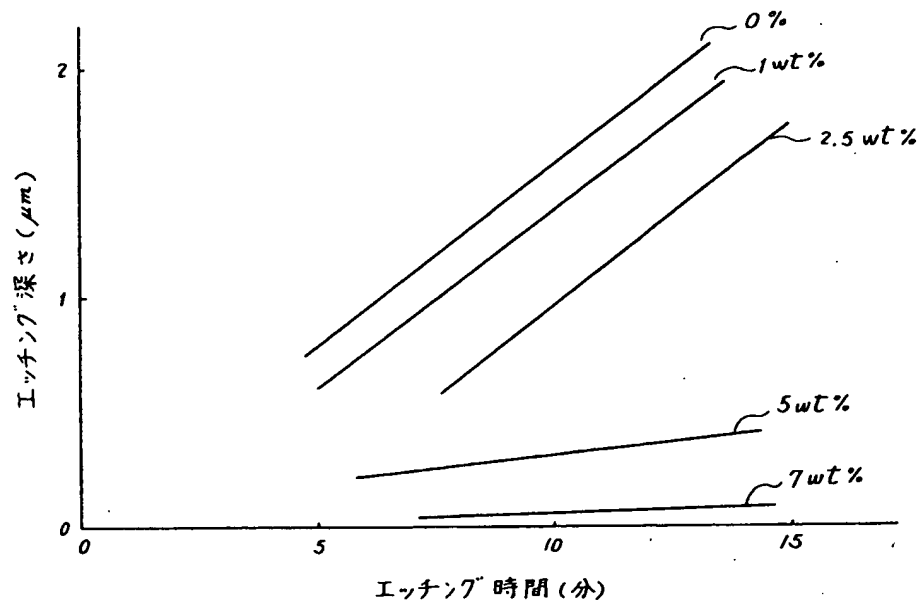
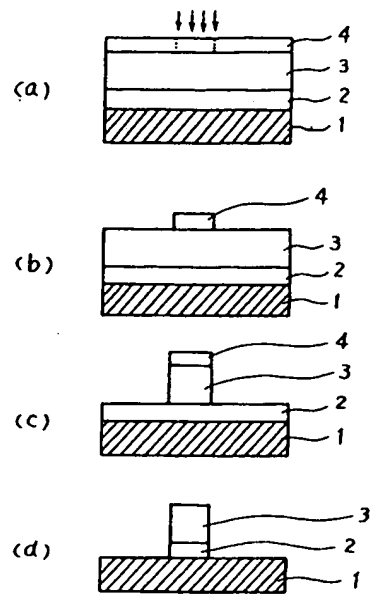
1. 第2層目レジストに使用しうるレジスト：
P(GMA-EA)、P(GMA)グリシジルメタクリレートとスチレンとの共重合体などのエポキシ基を架橋基としてもネガ型レジスト、あるいはポリジアルキルオルソフタレート、ポリトリアルイルソシアヌレートなどのアリル基を架橋

アリルオルソフタレートに添加したレジストエッチング深さとエッチング時間の関係を示す図である。

1は基板、2は被加工層、3は第1のレジスト層、4は第2のレジスト層。

代理人 弁護士 松岡 宏四郎

第 1 図



O_2 , 0.4 Torr, 0.25 W/cm², 13.56 MHz

第 2 図